

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Juni 2001 (21.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/44317 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 10/00,
4/70, 4/646

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/11812

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. November 2000 (27.11.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 60 123.2 13. Dezember 1999 (13.12.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

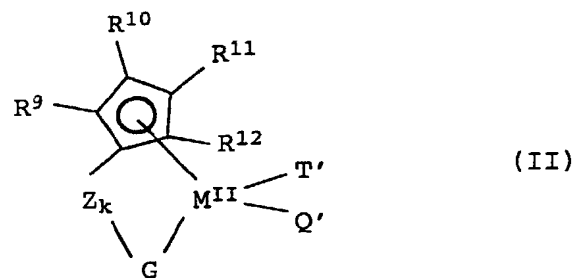
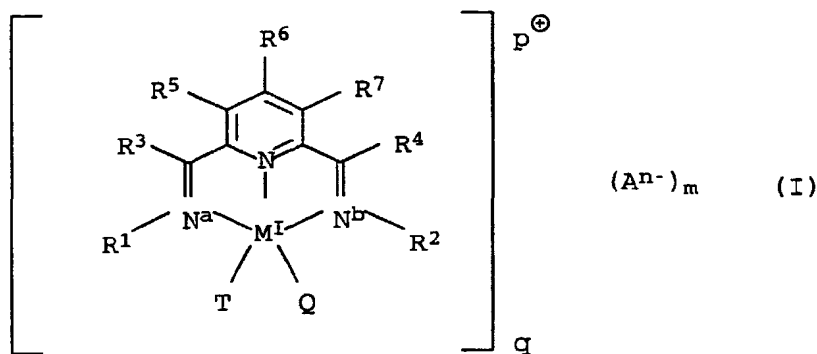
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEINEMANN, Jo-
hannes [DE/DE]; Bürgermeister-Fuchs-Str. 10, 68169
Mannheim (DE). MÜLHAUPT, Rolf [DE/DE]; Ferdi-
nand-Kopf-Str. 9, 79117 Freiburg (DE). QUEISSER,
Joachim [DE/DE]; Mollstr. 13, 68165 Mannheim
(DE). LUINSTR, Gerrit [NL/DE]; Bürgermei-
ster-Fuchs-Strasse 7, 68169 Mannheim (DE). GEPRÄGS,
Michael [DE/DE]; Bubensteig 6, 67245 Lambsheim (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE HOMOGENEOUS CATALYTIC PRODUCTION OF HIGHLY BRANCHED AMORPHOUS
POLYOLEFINS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HOMOGENKATALYTISCHEN HERSTELLUNG VON HOCHVERZWEIGTEN
AMORPHEN POLYOLEFINEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for the homogeneous catalytic production, starting from ethene, of highly branched amorphous polyolefins which have an elastomeric characteristic profile. In a first step of said method a) ethene is oligomerized in the presence of a transition metal compound of general formula (I), whereby R¹ and R² represent C₄ to C₁₆ heteroaryl or C₆ to C₁₆ aryl with hydrogen substituents in both vicinal or ortho positions in relation to the binding site between the aryl or heteroaryl and N^a or N^b and is optionally oligomerized in the presence of a co-catalyst in an inert solvent. In a further step b), a transition metal compound of general formula (II) is added to the oligomerization mixture produced according to step a) and the reaction is continued in the presence of ethene. In a subsequent step c), the polymer product obtained is isolated.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur homogenkatalytischen Herstellung von hochverzweigten amorphen Polyolefinen mit elastomerem Eigenschaftsprofil aus Ethen, bei dem man in einem ersten Schritt: a) Ethen in Gegenwart einer Übergangsmetallverbindung der allgemeinen Formel (I), wobei R¹, R², C₄- bis C₁₆-Heteroaryl- oder C₆- bis C₁₆-Aryl mit Wasserstoffsubstituenten in den beiden vicinalen bzw. ortho-Positionen zur Verknüpfungsstelle zwischen Aryl- bzw. Heteroaryl und N^a bzw. N^b

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/44317 A1



(74) **Gemeinsamer Vertreter:** BASF AKTIENGESSELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(81) **Bestimmungsstaaten** (*national*): JP, US.

(84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

bedeuten, und ggf. eines Kokatalysators in einem inerten Lösungsmittel oligomerisiert, in einem weiteren Schritt b) eine Übergangsmetallverbindung der allgemeinen Formel (II) zum Oligomerisationsgemisch nach a) gibt und in Gegenwart von Ethen die Reaktion fortführt und anschließend in einem Schritt c) das erhaltene Polymerprodukt isoliert.

Verfahren zur homogenkatalytischen Herstellung von hochver-
zweigten amorphen Polyolefinen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur homogenkatalytischen Herstellung von hochverzweigten amorphen Polyolefinen mit elastomerem Eigenschaftsprofil ausgehend von Ethen.

10

Dem Fachmann ist bekannt, hochverzweigte Polyolefine, sofern sie ausreichend amorph sind, als elastomere Komponente Polymermischungen sowie Einzelpolymeren zwecks Zähmodifizierung beizumengen (s.a. Kunststoffe, 1999, 89, 154-162). Hochverzweigte

- 15 Polyolefine bestehen im allgemeinen aus einem Polyethylenrückgrat mit in der Regel unterschiedlich langen, statistisch verteilten Alkylseitenästen. Anders als z.B. Polybutadienkautschuke weisen hochverzweigte Polyolefine üblicherweise keine Doppelbindungseinheiten auf und sind daher wenig oder überhaupt nicht empfindlich
20 gegenüber Witterungseinflüssen.

Für die Herstellung verzweigter Polyolefine sind unterschiedliche Vorgehensweisen entwickelt worden. Nach einer in der US-Patentschrift 5,272,236 beschriebenen Vorschrift lassen sich 1-Alkene

- 25 wie 1-Hexen oder 1-Octen in Gegenwart von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-NCMe}_3)]\text{TiCl}_2$ als Katalysator mit Ethen zu verzweigtem Polyethylen copolymerisieren. Diese Variante erfordert stets die vorgeschaltete, separate Herstellung von 1-Olefinen.

- 30 Beach und Kissin, Polym. Sci., 1984, 22, 3027, kombinieren zwei Ziegler-Natta-Katalysatoren, um ausgehend von Ethen verzweigte Polyolefine darzustellen. Mittels einer Katalysatormischung aus Titanalkoxiden und Triethylaluminium wird dabei zunächst in der Hauptsache 1-Buten erzeugt, das in Gegenwart von auf Magnesium-
35 chlorid geträgertem Titan-tetrachlorid sowie Triethylaluminium mit Ethen copolymerisiert wird. Die Verzweigungsrate ist allerdings mit 20 Alkylverzweigungen pro 1000 C-Atomen zu gering, um ausreichend amorphes Material zu liefern. Außerdem stehen die geringen Ausbeuten einer Anwendung dieses Verfahrens nicht nur im techni-
40 schen Maßstab entgegen.

- Gemäß einer Vorschrift von Barnhart und Bazan, J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 1082-1083, gelangt man ausgehend von Ethen ebenfalls zu verzweigten Polyolefinen, wenn zwei Metallocenkomplexe miteinander
45 kombiniert werden. Dieses gelingt allerdings nur dann, wenn die Polymerisationsaktivität der verwendeten Übergangsmetallverbindungen gegenüber Ethen sehr gut aufeinander abgestimmt ist, da

ansonsten entweder kein Polyolefinrückgrat oder aber keine einzu-
polymerisierenden 1-Alkene gebildet werden. Des weiteren ist nach
Barnhart und Bazan darauf zu achten, daß die eingesetzten Über-
gangsmetallverbindungen keine dimeren Kupplungsprodukte aus den
5 hergestellten 1-Alkenen liefern, was zu inhomogenen Produkt-
gemischen führen würde. Außerdem dürfen die beiden in ihrer Reak-
tivität unterschiedlichen Metallocenverbindungen miteinander
keine chemische Wechselwirkung eingehen. Diesen vielfältigen Vor-
gaben für die Herstellung von verzweigten Polyolefinen aus Ethen
10 wird nach Barnhart und Bazan nur ein wohldefinierter Zirkonocen-
komplex gerecht, der mit zwei Boratobenzolringen komplexiert ist,
wobei die freie Valenz am Boratom jeweils mit einer Ethoxygruppe
abgesättigt zu sein hat. Bereits der Austausch der Ethoxy- gegen
eine Phenylgruppe führt nicht mehr zu den gewünschten verzweigten
15 Polyolefinen.

Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414-6415, gelan-
gen ausgehend von Ethen unter Verwendung eines Nickeldiiminkata-
lysatoren ebenfalls zu verzweigtem Polyethylen. Bei den Alkylver-
20 zweigungen handelt es sich jedoch überwiegend um Methylgruppen,
weshalb das elastomere Eigenschaftsprofil der erhaltenen Poly-
olefine nicht stark ausgeprägt ist. Zwar werden mit entsprechen-
den Palladiumkomplexen ausgehend von Ethen hoch-verzweigte
amorphe Polyolefinen erhalten, allerdings sind die
25 Produktivitäten derart gering, daß eine technische Anwendung
nicht in Frage kommt.

Der kombinierte Einsatz von Olefinpolymerisationskatalysatoren
führt bei Ahn et al., Polymer Engineering and Science,
30 1999, 39, 1257-1264, zu Polyethylen mit bimodaler Teilchengrößen-
verteilung oder zu Polyethylen mit sehr breiter Molekular-
gewichtsverteilung. Die Autoren haben Ethen zunächst mit einer
Metallocenverbindung, z.B. mit Bis(cyclopentadienyl)zirkonium-
dichlorid oder Bis(indenyl)zirkoniumdichlorid, umgesetzt, wobei
35 die Reaktivität des verwendeten Katalysators durch Zugabe von
Triethylaluminium reduziert werden mußte, und sodann die Reaktion
nach Zugabe einer Ziegler/Natta-Verbindung, z.B. Titan-tetra-
chlorid-vanadiumoxydtrichlorid, fortgeführt.

40 Die Synthese von Polyolefinblends ausgehend von Ethen unter
Verwendung einer Katalysatorzusammensetzung, die aus einem Poly-
merisationskatalysator auf der Basis einer frühen Übergangs-
metallverbindung und aus einem Polymerisationskatalysator auf
der Basis einer späten Übergangsmetallverbindung besteht, findet
45 sich in der DE-A 197 07 236 beschrieben. Als frühe Übergangs-
metallverbindungen werden Ziegler/Natta-Katalysatoren, z.B. auf
der Basis von Titan-tetrachlorid oder Metallocenkatalysatoren auf

der Basis von Titan-, Zirkonium- oder Hafniumcyclopentadienylkomplexen, als späte Übergangsmetallverbindungen z.B. Diiminkomplexe des Nickels oder Palladiums eingesetzt. In den erhaltenen Polymerblends liegt lineares bzw. nur gering verzweigtes Polyethylen neben verzweigtem Polyethylen vor.

Fink et al., Macromol. Chem. Rapid Commun., 1991, 12, 697-701, haben Nickel-Ylidkomplexe mit verbrückten und unverbrückten Metallocenkomplexen kombiniert, um ausgehend von Ethen verzweigtes Polyethylen herzustellen. Der Anteil an eingebautem α -Olefin fällt jedoch regelmäßig sehr gering aus. Zudem werden nur durch große Mengen an Methylalumoxan als Cokatalysator akzeptable Aktivitäten erhalten, wobei eine verstärkte Dimerisierungsneigung in Kauf zu nehmen ist.

Aus der EP-A 0 250 999 ist der kombinierte Einsatz eines Nickel-Ylidkomplexes als Oligomerisationskatalysator mit einem auf Silicagel geträgerten heterogenen Chrompolymerisationskatalysator für die Herstellung verzweigter Polyolefine ausgehend von Ethen bekannt. Auf diese Weise werden allerdings nur Polyolefine mit sehr langen Alkylverzweigungen erhalten, weshalb Materialien mit teilkristallinem oder kristallinem, nicht jedoch mit amorphem Eigenschaftsprofil erhalten werden.

In der WO 99/10391 wird die simultane sowie sequentielle Verwendung voneinander verschiedener Polymerisationkatalysatoren beschrieben. Allerdings lassen sich selbst mit sterisch anspruchsvollen Nickeldiiminkomplexen und Bis(cyclopentadienyl)zirkonocendichloridkomplexen nur teilkristalline Materialien erhalten.

Gemäß WO 99/50318 werden für die Herstellung von verzweigten Polyolefinen aus beispielsweise Ethen tridentate Eisenbisiminkomplexverbindungen und Metallocenkatalysatoren entweder gleichzeitig oder sequentiell zum Reaktionsgemisch gegeben. Nach dem beschriebenen Verfahren lassen sich allerdings nicht in reproduzierbarer Weise verzweigte Polyolefine mit ausreichend hohen Alkylverzweigungsraten und geeignetem Alkylverzweigungsmuster erzielen, die gleichfalls über ein hinreichend elastomeres Eigenschaftsprofil verfügen, um als Zähmodifizier eingesetzt werden zu können. Hiergegen sprechen bereits die thermischen Eigenschaften der beschriebenen Polymere, die Schmelzpunkte $T_m \geq 100^\circ\text{C}$ aufweisen. Außerdem lassen sich die gebildeten α -Olefine nach dem beschriebenen Verfahren nicht verlässlich in die Copolymerkette einbauen, weshalb diese Verbindungen als Rückstände im Copolymer verbleiben und dieses verunreinigen und gegebenenfalls über zusätzliche Aufreinigungsschritte aufwendig abgetrennt werden müssen.

Es wäre wünschenswert, für die Herstellung hochverzweigter Polyolefine ausgehend von Ethen auf zwei oder mehrkomponentige Katalysatorsysteme zurückgreifen zu können, die sich einfach handhaben lassen, hohe Aktivitäten zeigen sowie zu hohen Verzweigungs-
 5 gungsraten und damit zu amorphen elastomeren Produkten führen. Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren verfügbar zu machen, mit dem auf präparativ einfache und effiziente Weise amorphe oder weitestgehend amorphe elastomere Polyolefine auch in technischem Maßstab in zufriedenstellender
 10 der Weise erhalten werden können.

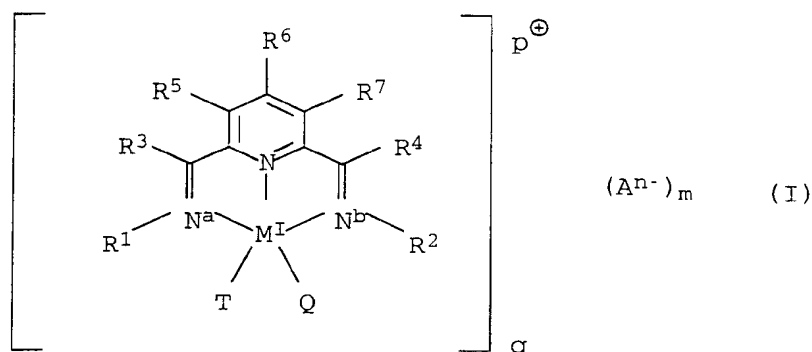
Demgemäß wurde ein Verfahren zur homogenkatalytischen Herstellung von hochverzweigten Polyolefinen mit elastomerem Eigenschaftsprofil gefunden, bei dem man in einem ersten Schritt

15

- a) Ethen in Gegenwart mindestens einer Übergangsmetallverbindung der allgemeinen Formel (I)

20

25



30

in der die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben:

35

R^1, R^2 C_4 - bis C_{16} -Heteroaryl- oder C_6 - bis C_{16} -Aryl mit Wasserstoffsubstituenten in den beiden vicinalen Positionen zur Verknüpfungsstelle zwischen Aryl- bzw. Heteroaryl und N^a bzw. N^b ,

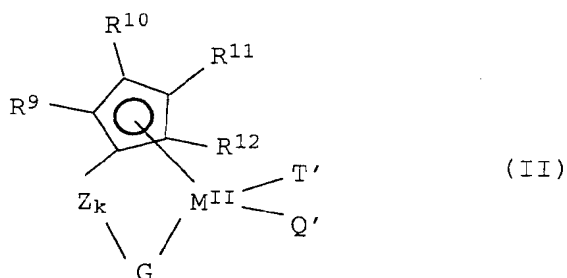
40

R^3, R^4 Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{16} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil oder $Si(R^8)_3$ mit

45

R^8 C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{16} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil,

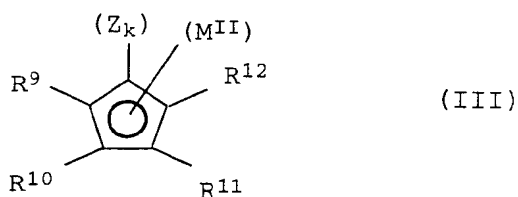
- R^5, R^6, R^7 Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cyclo-
 alkyl, C_6 - bis C_{16} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis
 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im
 Arylteil oder $Si(R^8)_3$ oder funktionelle Gruppen auf
 der Basis der Elemente der Gruppen IVA bis VIIA
 des Periodensystems der Elemente oder R^5 und R^6
 und/oder R^6 und R^7 bilden jeweils zusammen einen
 anellierten fünf-, sechs- oder siebengliedrigen
 aliphatischen oder aromatischen, substituierten
 oder unsubstituierten Carbo- oder Heterocyclus,
- M^I Fe, Ru, Co, Rh, Ni oder Pd
- T, Q neutrale oder monoanionische monodentate Liganden
 oder T und Q bilden zusammen eine Diketoenolatein-
 heit oder eine C_2 - oder C_3 -Alkyleneinheit mit einer
 Methylketon- oder einer linearen C_1 - bis C_4 -Alkyl-
 ester- oder Nitrilendgruppe,
- A ein nicht oder schlecht koordinierendes Anion,
- m, p 0, 1, 2 oder 3,
- q 1, 2 oder 3 und
- n 1, 2 oder 3
- und ggf. eines oder mehrerer Cokatalysatoren in Form starker
 neutraler Lewis-Säuren, ionischer Verbindungen mit einem Le-
 wis-sauren Kation oder ionischer Verbindungen mit einer
 Brönsted-Säure als Kation in einem inerten Lösungsmittel
 oligomerisiert, in einem weiteren Schritt
- b) mindestens eine Übergangsmetallverbindung der allgemeinen
 Formel (II)



in der die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben:

- 5 R^9 bis R^{12} Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{16} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil oder $Si(R^8)_3$ oder funktionelle Gruppen auf der Basis der Elemente der Gruppen IVA bis VIIA des Periodensystems der Elemente oder R^9 und R^{10} und/
- 10 oder R^{11} und R^{12} bilden jeweils zusammen einen anellierten fünf-, sechs- oder siebengliedrigen aliphatischen oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Carbo- oder Heterocyclus,
- 15 M^{II} ein Metall der Gruppe IIIB, IVB, VB oder VIB des Periodensystems der Elemente,
- 20 T' , Q' ein Wasserstoffatom, ein C_1 bis C_{10} -Alkyl- oder C_6 -bis C_{20} -Arylrest, ein Halogenatom, $-OR'$, $-SR'$, $-OSiR'_3$, $-SiR'_3$, $-CR'_2SiR'_3$, $-PR'_2$, $-NR'_2$, Toluolsulfonyl, Trifluoracetyl, Trifluormethansulfonyl, Nonafluorbutansulfonyl, 2,2,2-Trifluorethansulfonyl,
- 25 Z $-CR'_2-$, $-SiR'_2-$, $-GeR'_2-$, $-SnR'_2-$, $-BR'-$ oder $-O-$ mit
- 30 R' C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{16} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkoxy, C_6 - bis C_{16} -Aryloxy oder Alkylaryloxy mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil,
- 35 k 1, 2 oder 3,
- 40 G $-O-$, $-S-$, $-NR''$, $-PR''$, $-BR''-$, $-OR''-$, $-SR''-$, $-NR''_2$, $-PR''_2$ oder ein Rest der Formel (III)

7



5

10

in dem die Substituenten R^9 bis R^{12} die vorgenannte Bedeutung haben,

15

R'' Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil oder C_3 - bis C_{30} Organosilyl, oder

20

Z_k und G bilden gemeinsam eine substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Struktur aus 4 bis 16 Ringkohlenstoffatomen oder

25

Z_k und R^9 und/oder R^{12} bilden gemeinsam ein mono- oder polycyclisches aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem,

30

und ggf. weitere Cokatalysatoren wie unter Schritt a) beschrieben zum Oligomerisationsgemisch nach a) gibt und in Gegenwart von Ethen die Reaktion fortführt und anschließend in einem Schritt c) das erhaltene Polymerprodukt isoliert.

35

Die Reste R^1 und R^2 in der Verbindung (I) stellen C_4 - bis C_{16} -Heteroaryl- oder C_6 - bis C_{16} -Arylgruppen dar, die jeweils in ihren beiden vicinalen (ortho-) Positionen zu der Verknüpfungsstelle zwischen Iminstickstoffatom N^a bzw. N^b und dem Aryl- bzw. Heteroarylrest, d.h. z.B. im Fall eines Phenylrestes ortho-ständig zur kovalenten Bindung zwischen dem Phenylrest und dem Iminstickstoff mit Wasserstoffatomen substituiert sind.

40

Die Substituenten R^1 bzw. R^2 in einer Verbindung (I) können übereinstimmen oder hinsichtlich ihres aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsystems und/oder weiterer, in nichtvicinaler Position vorliegender Substituenten voneinander abweichen.

45

- Die Heteroaryl- oder Arylreste R^1 und R^2 können neben den beiden beschriebenen vicinalen bzw. ortho-ständigen Wasserstoffatomen einen oder mehrere Substituenten aufweisen. Als solche Substituenten kommen beispielsweise funktionelle Gruppen auf der Basis der Elemente aus den Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems der Elemente in Frage. Geeignet sind beispielsweise geradlinig oder verzweigtes C_1 - bis C_{10} -Alkyl, bevorzugt C_1 - bis C_6 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, partiell oder perhalogeniertes C_1 - bis C_{10} -Alkyl, bevorzugt C_1 - bis C_6 -Alkyl wie Trifluor- oder Trichlormethyl oder 2,2,2-Trifluorethyl, Triorganosilyl wie Trimethyl-, Triethyl-, Tri-t-butyl-, Triphenyl- oder t-Butyldiphenylsilyl, die Nitro-, Cyano- oder Sulfonogruppe, Amino, beispielsweise NH_2 , Dimethylamino, Di-i-propylamino, Di-n-butylamino, Diphenylamino oder Dibenzylamino, C_1 - bis C_{10} -Alkoxy, bevorzugt C_1 - bis C_6 -Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, i-Propoxy oder t-Butoxy, oder Halogen wie Fluorid, Chlorid, Bromid oder Jodid.
- Bevorzugt unter den Arylresten R^1 , R^2 sind die Phenyl-, Naphthyl- und Anthracenylgruppe. Besonders bevorzugt sind Phenyl- und Naphthylgruppen und insbesondere bevorzugt ist die Phenylgruppe, wobei diese Arylreste jeweils auch die vorgenannten weiteren Substituenten in den Positionen, die nicht vicinal bzw. ortho-ständig sind, tragen können.
- Unter den vorgenannten Phenylresten sind diejenigen besonders geeignet, die in para-Position zur Anknüpfungsposition an den Iminstickstoff ein Wasserstoffatom oder einen Methyl-, i-Propyl-, t-Butyl-, Trichlormethyl-, Trifluormethyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Chlor- oder Bromrest aufweisen. Besonders bevorzugte Reste R^1 , R^2 sind beispielsweise 4-i-Propylphenyl, 4-Methylphenyl, 4-Methoxyphenyl oder Phenyl.
- Unter den in Frage kommenden C_4 - bis C_{16} -Heteroarylresten R^1 und R^2 im Sinne der vorliegenden Erfindung sind substituierte wie unsubstituierte Heteroarylreste zu verstehen, soweit sie in ihren beiden vicinalen Positionen zur Anknüpfungsstelle an den Iminstickstoff Wasserstoffatome aufweisen. Bevorzugt sind C_4 - bis C_9 -Heteroarylreste wie die Pyrrolidyl- (über ein Ringkohlenstoffatom mit dem Iminstickstoff verknüpft) oder die Pyrrolidgruppe (über den Pyrrolstickstoff mit dem Iminstickstoff verknüpft) oder die Imidazolyl- (C-N-verknüpft), Imidazolid- (N-N-verknüpft), Benzimidazolyl-, Benzimidazolid-, Pyrazolyl-, Pyrazolid-, Pyridinyl-, Pyrimidinyl-, Chinolyl- oder die Isochinolylgruppe. Unter

diesen sind der Pyrrolidyl- sowie insbesondere der Pyrrolidrest hervorzuheben.

5 Als Reste ³ und R⁴ in (I) kommen Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₆-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil, Silyl- (Si(R⁸)₃), Amino- (N(R⁸)₂), Ether- (OR⁸) oder einen Thioetherrest (SR⁸) in Frage. Unter den Resten R³ und R⁴ sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, i-Propyl, t-Butyl, Methoxy, 10 Ethoxy, i-Propoxy, t-Butoxy, Trifluormethyl, Phenyl, Naphthyl, Toly, 2-i-Propylphenyl, 2-t-Butylphenyl, 2,6-Di-i-propylphenyl, 2-Trifluormethylphenyl, 4-Methoxyphenyl, Pyridyl oder Benzyl sowie insbesondere Wasserstoff, Methyl, Ethyl, i-Propyl oder t-Butyl bevorzugt. Ligandverbindungen mit diesen Resten finden sich bei K. Vrieze und G. van Koten, 15 Adv. Organomet. Chem., 1982, 21, 151- 239, und J. Matei, T. Lixandru, Bul. Inst. Politeh. Isai, 1967, 13, 245, beschrieben. Des weiteren sind als heterocyclische Systeme R³, R⁴ 1,4-Dithiane, wie in WO 98/37110 beschrieben, bevorzugt.

20 Die Reste R⁵, R⁶ und R⁷ bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₆-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen ein Arylteil oder ein Silylrest (Si(R⁸)₃) oder 25 eine funktionelle Gruppe auf der Basis der Elemente der Gruppen VA bis VIIA des Periodensystems der Elemente. Geeignete funktionelle Gruppen sind beispielsweise Amino, wie NH₂, Dimethylamino, Di-i-propylamino, Di-n-butylamino, Diphenylamino oder Dibenzylamino, C₁- bis C₁₀-Alkoxy, bevorzugt 30 C₁- bis C₆-Alkoxy, zum Beispiel Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i- oder t-Butoxy, oder Halogen wie Fluorid, Chlorid, Bromid oder Iodid.

35 R⁵ und R⁶ oder/und R⁶ und R⁷ können auch gemeinsam, unter Einbeziehung des Pyridylsystems, einen anellierten fünf-, sechs- oder siebengliedrigen aliphatischen oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Carbo- oder Heterocyclus bilden, also beispielsweise ein substituiertes oder unsubstituiertes Isochinolinsystem.

40 Bevorzugt stellen die Reste R⁵, R⁶ und R⁷ Wasserstoff oder Methyl, insbesondere Wasserstoff dar.

45 Als Reste R⁸ kommen C₁- bis C₁₀-Alkyl, bevorzugt C₁- bis C₆-Alkyl, C₆- bis C₁₆-Aryl, bevorzugt C₆- bis C₁₀-Aryl, oder Alkylaryl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14, bevorzugt 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil in

Frage. Geeignete Reste sind z.B. Triorganosilylreste wie Trimethyl-, Triethyl-, Triphenyl- oder t-Butyl-diphenylsilyl.

- 5 Soweit nicht an anderer Stelle ausdrücklich abweichend beschrieben, umfassen die Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- und Alkyl-arylgruppen der Reste R³ bis R⁸ die folgenden Substituenten:

- 10 Unter C₁- bis C₁₀-Alkylreste fallen zum Beispiel bevorzugt die Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl- sowie die Pentyl-, Hexyl- oder Heptylgruppe in geradkettiger und verzweigter Form. Unter C₁- bis C₁₀-Alkylreste fallen auch solche, die mit funktionellen Gruppen auf der Basis der Elemente der Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems substituiert sind, also beispielsweise partiell oder perhalogenierte Alkylreste wie Trichlormethyl, Trifluormethyl, 15 2,2,2-Trifluorethyl, Pentafluorethyl oder Pentachlorethyl sowie eine oder mehrere Epoxygruppen tragende Alkylreste, beispielsweise Propenoxy. Unter den C₁- bis C₁₀-Alkylresten sind regelmäßig die C₁- bis C₆-Alkylreste bevorzugt.

- 20 Unter geeignete C₃- bis C₁₀-Cycloalkylreste fallen Carbo- wie auch Heterocyclen, also beispielsweise substituiertes und unsubstituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Pyrrolyl, Pyrrolidonyl oder Piperidinyll. 25 Unter den substituierten cycloaliphatischen Resten seien exemplarisch 1-Methylcyclohexyl, 4-t-Butylcyclohexyl und 2,3-Dimethylcyclopropyl genannt.

- 30 Unter geeignete C₆- bis C₁₆-Arylgruppen fallen ganz allgemein substituierte und unsubstituierte Arylreste. Unter den unsubstituierten Arylresten sind die C₆- bis C₁₀-Arylgruppen wie Phenyl und Naphthyl bevorzugt. Phenyl ist besonders bevorzugt. Bei den unsubstituierten wie auch den substituierten C₆- bis C₁₆-Arylgruppen weist die Angabe der Kohlenstoffatome (z.B. C₆-, C₁₀- oder C₁₆-) auf die Anzahl der Kohlenstoffatome hin, die das aromatische System (mit)bilden. Kohlenstoffatome aus möglichen Alkyl- und/oder Aryl-substituenten sind mit dieser Angabe noch nicht erfaßt. Die Angabe C₆- bis C₁₆-Aryl umfaßt somit beispielsweise auch 35 substituierte C₆- bis C₁₆-Arylreste wie substituiertes Anthracenyl. Unter C₆- bis C₁₆-Arylreste fallen demgemäß auch solche Reste, die mit funktionellen Gruppen auf der Basis der Elemente aus den Gruppen IVA, VA, VIA und VIIA des Periodensystems der Elemente einfach, mehrfach oder persubstituiert sind. Geeignete funktionelle Gruppen sind C₁- bis C₁₀-Alkyl, 40 bevorzugt C₁- bis C₆-Alkyl, C₆- bis C₁₆-Aryl, bevorzugt C₆- bis C₁₀-Aryl, Triorganosilyl wie Trimethyl-, Triethyl-,

5 Triphenyl- oder t-Butyl-diphenylsilyl sowie Amino, beispielsweise NH_2 , Dimethylamino, Di-i-propylamino, Di-n-butylamino, Diphenylamino oder Dibenzylamino, C_1 - bis C_{10} -Alkoxy, bevorzugt C_1 - bis C_6 -Alkoxy, zum Beispiel Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i- oder t-Butoxy, oder Halogen wie Fluorid, Chlorid, Bromid oder Iodid.

10 Unter C_6 - bis C_{16} -Arylreste sind hinsichtlich der Substituenten R^3 bis R^8 auch substituierte und unsubstituierte Heteroarylreste zu verstehen, beispielsweise C_4 - bis C_{13} -Heteroaryl, bevorzugt C_4 - bis C_9 -Heteroaryl, wie Pyridyl, Pyrimidyl, Chinolyl oder Isochinolyl.

15 Unter geeignete Alkylarylreste R^3 bis R^8 fallen allgemein solche mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14, bevorzugt 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil, insbesondere die Benzylgruppe.

20 Als Metalle M^{I} in (I) kommen die Elemente Eisen, Cobalt, Ruthenium, Rhodium, Palladium oder Nickel in Frage. Eisen, Cobalt, Ruthenium, Palladium und Nickel liegen in den Übergangsmetallverbindungen (I) im allgemeinen formal zweifach oder dreifach positiv geladen, Rhodium in der Regel formal einfach oder dreifach positiv geladen vor. Bevorzugt unter
25 den Metallen M^{I} sind Cobalt und Eisen, besonders bevorzugt ist Eisen.

30 T und Q stellen in einer Ausführungsform neutrale und/oder monoanionische monodentate Liganden dar. Als neutrale Liganden kommen Lewis-Basen in Frage, beispielsweise Acetonitril, Benzonitril, Diethylether, Tetrahydrofuran, Amine, Ketone, Phosphane, Essigsäureethylester, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid oder Hexamethylphosphorsäuretriamid. Als Lewis-basischer Neutralligand ist ebenfalls Ethen oder allgemein eine
35 olefinisch ungesättigte Verbindung geeignet. Monoanionische Liganden stellen zum Beispiel Carbanionen auf der Basis substituierter oder unsubstituierter Alkyl-, Aryl- oder Acylreste oder Halogenidionen dar.

40 T in (I) bedeutet bevorzugt einen monoanionischen Rest wie Sulfonat, Borat, Chlorid, Bromid oder Jodid, Methyl, Phenyl, Benzyl oder ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl, das in β -Position zum Metallzentrum M^{I} keine Wasserstoffatome aufweist. Hierunter fallen auch solche Reste, die über eine C_1 - bis C_4 -Alkylester-
45 oder eine Nitrilendgruppe verfügen. Besonders bevorzugt sind

Chlorid und Bromid als Halogenide oder Trifluormethylsulfonat als Sulfonat sowie Methyl als Alkylrest.

- Der Rest Q stellt wie T bevorzugt Trifluormethylsulfonat, Chlorid, Bromid, Jodid, Methyl, Phenyl, Benzyl oder ein C₁- bis C₁₀-Alkyl, das in β -Position zum Metallzentrum M^I keine Wasserstoffatome aufweist und über eine C₁- bis C₄-Alkylester- oder eine Nitrilendgruppe verfügt, dar. Des weiteren stellt Q bevorzugt Acetonitril, Benzonitril, Ethen, Triphenylphosphin als monodentate Phosphorverbindung, Pyridin als monodentate aromatische Stickstoffverbindung, Acetat, Propionat oder Butyrat, insbesondere Acetat als geeignetes Carboxylat, einen linearen Alkylether, z.B. einen linearen Di-C₂- bis C₆-Alkylether wie Diethylether oder Di-i-propyl-ether, bevorzugt Diethylether, einen cyclischen Alkylether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, bevorzugt Tetrahydrofuran, einen linearen C₁- bis C₄-Alkylester, z.B. Essigsäureethylester, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Hexamethylphosphorsäuretriamid oder ein Halogenid dar. Im Fall von Eisenkomplexen (I) (M^I = Fe) ist Q vorzugsweise ein Halogenid, z.B. ein Chlorid oder Bromid, im Fall von Cobaltkomplexen (M^I = Co) ist Q vorzugsweise Chlorid.

- Des weiteren können die Reste T und Q gemeinsam eine C₂- oder C₃-Alkyleneinheit mit einer Methylketon-, einer linearen C₁- bis C₄-Alkylester- oder einer Nitrilendgruppe oder ein Diketoenolat, z.B. Acetylacetonat, darstellen. Bevorzugt stellen hierbei T und Q zusammen eine -CH₂CH₂CH₂C(O)OCH₃-Einheit dar und bilden auf diese Weise gemeinsam mit M^I einen sechsgliedrigen Cyclus. Während die endständige Methyleneinheit mit M^I eine Metall/Kohlenstoffbindung ausbildet, tritt die Carbonylgruppe koordinativ in Wechselwirkung mit M^I.

- Unter einem nicht oder schlecht koordinierenden Anion A sind erfindungsgemäß solche Anionen zu verstehen, deren Ladungsdichte am anionischen Zentrum aufgrund elektronegativer Reste vermindert ist und/oder deren Reste das anionische Zentrum sterisch abschirmen. Geeignete Anionen A sind u.a. Antimonate, Sulfate, Sulfonate, Borate, Phosphate oder Perchlorate, z.B. B[C₆H₃(CF₃)₂]₄⁻ (Tetrakis(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat), B[C₆F₅]₄⁻, BF₄⁻, SbF₆⁻, AlF₄⁻, AsF₆⁻, PF₆⁻ oder Trifluoracetat (CF₃SO₃⁻). Bevorzugt sind B[C₆H₃(CF₃)₂]₄⁻, SbF₆⁻ und PF₆⁻. Besonders bevorzugt wird auf Borate, insbesondere B[C₆H₃(CF₃)₂]₄⁻, zurückgegriffen. Geeignete nicht oder schlecht koordinierende Anionen A sowie deren Herstellung werden z.B. bei S.H. Strauss, Chem. Rev. 1993, 93, S. 927 -

942, sowie bei W. Beck und K. Sünkel, Chem. Rev. 1988, 88, S. 1405 - 1421, beschrieben.

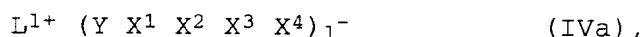
Bevorzugte Übergangsmetallverbindungen (I) sind beispielsweise:

- 5 2,6-Bis[1-(phenylimino)ethyl]pyridin-eisen(II)chlorid,
 2,6-Bis[1-(4-methylphenylimino)ethyl]pyridin-eisen(II)chlorid,
 2,6-Bis[1-(4-isopropylphenylimino)ethyl]pyridin-eisen(II)chlorid,
 2,6-Bis[1-(4-methoxyphenylimino)ethyl]pyridin-eisen(II)chlorid,
 2,6-Bis[1-(4-trifluormethylphenylimino)ethyl]pyridin-ei-
 10 sen(II)chlorid sowie die entsprechenden Eisen(II)bromid- und
 Cobalt(II)chlorid-Komplexe.

- Die Übergangsmetallverbindungen (I) weisen als Strukturelement
 einen dreizähnigen Bisiminchelatliganden auf (in Formel (I) das-
 15 jenige Strukturelement, das man unter Weglassung der Komponenten
 M^I , T, Q und A erhält). Diese dreizähnigen Liganden können z.B.
 aus 2,6-Diacetylpyridin durch Umsetzung mit primären Aminen wie
 Anilin, 4-Methylphenylamin, 4-Methoxyphenylamin, 4-Trifluorme-
 thylphenylamin oder 4-t-Butylphenylamin erhalten werden (s.a.
 20 J. Org. Chem. 1967, 32, 3246).

Für ein Verfahren zur Herstellung von Übergangsmetallverbindungen
 (I) wird hiermit ausdrücklich auf Brookhart et al., Macro-
 molecules, 1999, 32, 2120-2130, Bezug genommen.

- 25 In Verfahrensschritt a) können ein oder mehrere Übergangsmetall-
 verbindungen (I) nebeneinander zur Olefinoligomerisation
 verwendet werden.
- 30 Der Übergangsmetallverbindung (I) kann im Verfahrensschritt a)
 als Cokatalysator eine starke neutrale Lewis-Säure, eine ionische
 Verbindung mit Lewis-sauren Kationen oder eine ionische Ver-
 bindung mit einer Brönstäd-Säure als Kation zugegeben werden.
- 35 Geeignete ionische Verbindungen mit Lewis-sauren Kationen fallen
 z.B. unter die allgemeine Formel



- 40 in der

- L ein Element der I. oder II. Hauptgruppe des Periodensy-
 stems der Elemente, wie Lithium, Natrium, Kalium, Rubi-
 45 dium, Cäsium, Magnesium, Calcium, Strontium oder Ba-
 rium, insbesondere Lithium oder Natrium, oder ein Sil-
 ber-, Carbonium-, Oxonium-, per- oder partiell alkyl-

und/oder arylsubstituiertes Ammonium-, Sulfonium- oder 1,1'-Dimethylferrocenylkation,

5 Y ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet, insbesondere Bor, Aluminium oder Gallium, vorzugsweise Bor,

10 X¹ bis X⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C₁- bis C₁₀-Alkyl, bevorzugt C₁- bis C₈-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl oder n-Hexyl, ein- oder mehrfach substituiertes C₁- bis C₁₀-Alkyl, bevorzugt C₁- bis C₈-Alkyl, z.B. mit Halogenatomen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, C₆- bis C₁₆-Aryl, vorzugsweise C₆- bis C₁₀-Aryl, z.B. Phenyl, das auch ein- oder mehrfach substituiert sein kann, beispielsweise mit Halogenatomen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, z.B. Pentafluorphenyl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 14 C-Atomen, bevorzugt 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, z.B. Benzyl, Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁- bis C₁₀-Alkoxy, bevorzugt C₁- bis C₈-Alkoxy, wie Methoxy, Ethoxy oder i-Propoxy, oder C₆- bis C₁₆-Aryloxy, bevorzugt C₆- bis C₁₀-Aryloxy, z.B. Phenoxy, stehen, und

25

1 1 oder 2 bedeutet.

30 Bevorzugt stellt das Anion (Y X¹ X² X³ X⁴)- in einer Verbindung der allgemeinen Formel (IVa) ein nicht koordinierendes Gegenion dar. Hervorzuheben sind z.B. Borverbindungen, wie sie in der WO 91/09882, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, genannt werden. Besonders geeignete Kationen L gehen zurück auf das Natrium- oder Triphenylmethylkation sowie auf Tetraalkylammoniumkationen, wie Tetramethyl-, Tetraethyl- oder Tetra-n-butylammonium, Dimethylanilinium, oder Tetraalkylphosphoniumkationen, wie Tetramethyl-, Tetraethyl- oder Tetra-n-butylphosphonium. Bevorzugte Verbindungen (IVa) sind beispielsweise Natrium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat oder Natrium-tetrakis[bis(trifluoromethyl)phenyl]borat.

40

Als starke neutrale Lewis-Säuren kommen z.B. Verbindungen der allgemeinen Formel

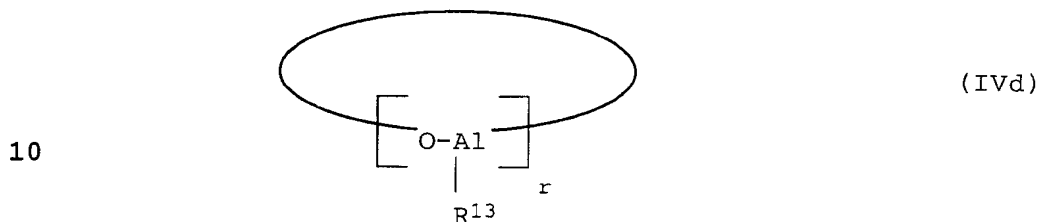
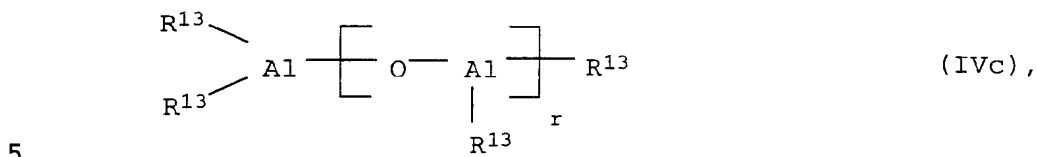
45

Y X⁵ X⁶ X⁷

(IVb),

in Frage, in der

- Y ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems
5 der Elemente bedeutet, insbesondere Bor, Aluminium oder Gallium, vorzugsweise Bor,
- X⁵ bis X⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, lineares oder
10 verzweigtes C₁- bis C₁₀-Alkyl, bevorzugt C₁- bis C₈-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl oder n-Hexyl, ein- oder mehrfach substituiertes C₁- bis C₁₀-Alkyl, bevorzugt C₁- bis C₈-Alkyl, z.B. mit Halogenatomen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, C₆- bis C₁₆-Aryl, vorzugsweise C₆- bis C₁₀-Aryl, z.B. Phenyl, das auch ein- oder mehrfach sub-
15 stituiert sein kann, beispielsweise mit Halogenatomen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, z.B. Pentafluorphenyl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 14 C-Atomen, bevorzugt
20 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, z.B. Benzyl oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen.
- Besonders bevorzugt unter den Resten X⁵ bis X⁷ sind solche, die über Halogensubstituenten verfügen. Vorzugsweise ist Pentafluor-
25 phenyl zu nennen. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (IVb), in denen X⁵, X⁶ und X⁷ identisch sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran. Des weiteren sind Aluminiumalkyl- oder Aluminiumhalogenoalkylverbindungen, z.B. Triethyl-, Tri(n-hexyl)aluminium oder Di-i-propylaluminiumchlorid, besonders geeignete Cokatalysatoren (IVb). Außerdem können als
30 Verbindungen (IVb) auch Lithium- und/oder Magnesiumalkyle, beispielsweise (n-Butyl)(n-octyl)magnesium, verwendet werden. Es können auch beliebige Mischungen an Verbindungen (IVb) zum Einsatz kommen.
- 35 Als starke neutrale Lewis-Säure wird unter den Cokatalysatoren des weiteren bevorzugt auf Alumoxanverbindungen zurückgegriffen. Als Alumoxanverbindungen kommen grundsätzlich solche Verbindungen in Betracht, die über eine Al-C-Bindung verfügen. Besonders geei-
40 gnet als Cokatalysatoren sind offenkettige und/oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formel (IVc) oder (IVd)



in denen

- 15 R^{13} unabhängig voneinander eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe, und r für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.
- 20 Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u.a. in der EP-A 0 284 708 und der US-A 4,794,096 beschrieben.
- 25 In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß r als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen, wie
- 30 Triisobutylaluminium oder Triethylaluminium vorliegen. Bevorzugt wird Methylalumoxan (MAO), insbesondere in Form einer Lösung in Toluol eingesetzt. Die Herstellung von Methylalumoxan findet sich z.B. in der EP-A 284 708 detailliert beschrieben.
- 35 Weiterhin können als Cokatalysatoren Aryloxyalumoxane, wie in der US-A 5,391,793 beschrieben, Amidoaluminoxane, wie in der US-A 5,371,260 beschrieben, Aminoaluminoxanhydrochloride, wie in der EP-A 0 633 264 beschrieben, Siloxyaluminoxane, wie in der EP-A 0 621 279 beschrieben, oder Alumoxan-Mischungen eingesetzt
- 40 werden.

Die beschriebenen Alumoxane werden entweder als solche oder in Form einer Lösung oder Suspension, beispielsweise in aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Toluol oder Xy-

45 lol, oder deren Gemischen eingesetzt.

Die beschriebenen Cokatalysatoren können entweder als solche oder in beliebiger Mischung eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung hochverzweigter Polyolefine kann sowohl in einem unpolaren aliphatischen oder aromatischen aprotischen Lösungsmittel, z.B. in Heptan, i-Butan, Toluol oder Benzol, als auch in einem polaren aprotischen Lösungsmittel durchgeführt werden. Geeignete polare aprotische Lösungsmittel sind z.B. halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Chlorbenzol sowie ebenfalls lineare oder cyclische Ether wie Diethylether oder Tetrahydrofuran, des weiteren Aceton, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Hexamethylphosphorsäuretriamid oder Acetonitril. Selbstverständlich können auch beliebige Mischungen der vorgenannten Lösungsmittel eingesetzt werden, solange sich diese Mischungen homogen verhalten. Besonders bevorzugt sind Dichlormethan, Toluol, i-Butan, Pentan, Heptan, Chlorbenzol und Acetonitril sowie deren Mischungen, insbesondere Toluol, i-Butan und Chlorbenzol.

20

Die Lösungsmittelmenge wird üblicherweise so bemessen, daß die Ausgangsverbindungen zu Beginn der Reaktion in gelöster Form vorliegen.

Üblicherweise wird die Oligomerisation nach Schritt a) bei Temperaturen im Bereich von -40 bis 160°C, bevorzugt im Bereich von -20 bis 100°C und besonders bevorzugt von 0 bis 80°C durchgeführt. Die Reaktionszeiten liegen im allgemeinen in Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsbedingungen zwischen 0,1 bis 120 Minuten.

30

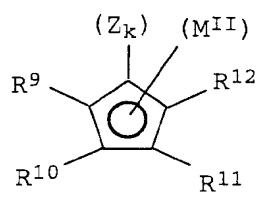
Die Oligomerisation findet im allgemeinen bei einem Druck im Bereich von 0,1 bis 1000 bar, bevorzugt von 0,5 bis 100 bar und besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 80 bar statt.

Die Konzentration an Übergangsmetallverbindung (I) wird in der Regel auf Werte im Bereich von 10^{-9} bis 0,1, bevorzugt von 5×10^{-8} bis 10^{-2} und besonders bevorzugt von 10^{-6} bis 5×10^{-2} mol/l eingestellt.

Die Ausgangskonzentration an Ethen liegt üblicherweise im Bereich von 10^{-3} bis 10 mol/l, bevorzugt im Bereich von 10^{-2} bis 5 mol/l.

Zu dem Reaktionsgemisch nach Schritt a) gibt man eine oder mehrere Übergangsmetallverbindungen der allgemeinen Formel (II).

Bevorzugte Übergangsmetallverbindungen gehen zurück auf Verbindungen (II), in denen

- M^{II} Titan oder Zirkonium,
- R^9 bis R^{12} C_1 - bis C_{10} -Alkyl oder C_3 - bis C_{21} -Organosilyl, wobei zwei benachbarte Reste gegebenenfalls einen kondensierten aromatischen Cyclus ausbilden,
- T', Q' ein Wasserstoffatom, ein C_1 bis C_{10} -Alkyl- oder C_6 -bis C_{20} -Arylrest, ein Halogenatom, $-OR'$, $-SR'$, $-OSiR'_3$, $-SiR'_3$, $-CR'_2SiR'_3$, z.B. $-CH_2SiMe_3$, $-PR'_2$, $-NR'_2$, z.B. $-NMe_2$, Toluolsulfonyl, Trifluoracetyl, Trifluormethansulfonyl, Nonafluorbutansulfonyl, 2,2,2-Trifluorethansulfonyl,
- Z CH_2 , CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$, $CH(C_4H_9)C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $(CH_3)_2Si$, $(CH_3)_2Ge$, $(CH_3)_2Sn$, $(C_6H_5)_2Si$, $(C_6H_5)(CH_3)Si$, $(C_6H_5)_2Sn$, $(CH_2)_4Si$ oder $CH_2Si(CH_3)_2$,
- k 1, 2 oder 3,
- G $-O-$, $-S-$, $-NR''-$ oder $-PR''$ oder ein Rest der Formel (III)
- 

 (III)
- in dem die Substituenten R^9 bis R^{12} die vorgenannte Bedeutung haben, und
- R'' Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, Cyclohexyl oder Phenyl oder Cyclopentadienyl, 3-Methylcyclopentadienyl, 3-n-Butylcyclopentadienyl, Indenyl, Tetrahydroindenyl, Tetramethylcyclopentadienyl, 3-Tri-methylsilylcyclopentadienyl oder 3-Phenylcyclopentadienyl, oder
- Z_k und G gemeinsam eine substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Struktur aus 4 bis 10 Ringkohlenstoffatomen oder

Z_k und R^9 und/oder R^{12} gemeinsam ein mono- oder polycyclisches aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem

5 bedeuten.

Als Zentralmetall M^{II} kommen in den Übergangsmetallverbindungen (II) frühe Übergangsmetalle, d.h. solche der Gruppe (IIIB), der Gruppe der Lanthanoide, z.B. Lanthan oder Yttrium, der Gruppe
10 IVB, z.B. Titan, Zirkonium oder Hafnium, der Gruppe VB, z.B. Vanadium, oder der Gruppe VIB des Periodensystems der Elemente, z.B. Chrom oder Molybdän, in Frage (s.a. Lehrbuch der anorganischen Chemie, Holleman-Wiberg, de Gruyter Berlin, 1985). Bevorzugt sind Titan, Zirkonium oder Hafnium. Die Metalle M^{II} liegen
15 für letztgenannten Fall in den mononuclearen Komplexen (II) im allgemeinen formal vierfach positiv geladen vor.

Als monoanionischer η^5 -gebundener cyclischer Ligand, der den Substituenten $-(Z_k)-$ trägt, kommen neben Cyclopentadienyl
20 ($R^9 - R^{12} = H$) einfach negativ geladene fünfgliedrige aromatische Carbocyclen in Betracht, die neben dem Rest Z einfach oder mehrfach mit funktionellen Gruppen substituiert sind, beispielsweise mit Halogen wie Fluor, Chlor oder Brom, linearem oder verzweigtem C_1 - bis C_{20} -Alkyl, bevorzugt C_1 - bis C_{10} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl,
25 n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl oder t-Butyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, bevorzugt C_3 - bis C_7 -Cycloalkyl, wie Cyclopropyl oder Cyclohexyl, oder C_6 - bis C_{16} -Aryl, bevorzugt C_6 - bis C_{10} -Aryl, wie Phenyl oder Naphthyl. Unter geeignete Arylsubstituenten fallen z.B. auch mit C_1 - bis C_6 -Alkyl wie Methyl oder i-Propyl oder mit Halogen wie
30 Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C_6 - bis C_{16} -Aryl, bevorzugt C_6 - bis C_{10} -Aryl.

Zwei benachbarte Reste, z.B. R^9 und R^{10} oder R^{10} und R^{11} , können auch gemeinsam eine 4 bis 18, bevorzugt 4 bis 15 C-Atome aufwei-
35 sende, gesättigte oder ungesättigte cyclische oder heterocyclische Gruppe bilden. Hierunter fallen beispielsweise auch ankondensierte Aryleinheiten. Demgemäß stellen ebenfalls wiederum selbst substituierte und unsubstituierte Indenyl-, Fluorenyl- oder Benzindenylsysteme geeignete monoanionische η^5 -gebundene cy-
40 clische Liganden dar.

Weiterhin kommen als Reste R^9 bis R^{12} C_3 - bis C_{30} -, bevorzugt C_3 - bis C_{21} -Organosilylgruppen, $-\text{Si}(R^*)_3$, in Frage. Die Reste R^* können unabhängig voneinander C_1 - bis C_{10} -Alkyl, bevorzugt C_1 - bis
45 C_7 -Alkyl, z.B. Methyl, Ethyl oder i-Propyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, bevorzugt C_3 - bis C_7 -Cycloalkyl, z.B. Cyclopropyl oder Cyclohexyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl, bevorzugt Phenyl, oder Alkylaryl

mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil, beispielsweise Benzyl, bedeuten.

Die Reste R^9 bis R^{12} können in einer Verbindung (II) sowohl über-
5 einstimmen als auch voneinander abweichende Bedeutungen annehmen.

Als das Metall M^{II} komplexierende, η^5 -gebundene Liganden sind unter den vorgenannten Verbindungen besonders solche geeignet, die sich von Cyclopentadienyl, Tetra- C_1 - bis C_6 -alkylcyclopenta-
10 dienyl, Indenyl, Fluorenyl oder Benzindenyl ableiten, wobei die drei letztgenannten Liganden auch ein- oder mehrfach mit C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen substituiert sein können. Bevorzugt sind demnach als den Substituenten Z tragende Reste Cyclopentadienyl, Tetra- C_1 - bis C_4 -Alkylcyclopentadienyl, Indenyl, Benzindenyl und 1- bis
15 3-fach C_1 - bis C_4 -alkylsubstituiertes Indenyl oder Benzindenyl. Besonders bevorzugt wird auf mit dem Rest Z substituiertes Cyclopentadienyl, Tetramethylcyclopentadienyl oder Indenyl, insbesondere Tetramethylcyclopentadienyl, zurückgegriffen.

20 Üblicherweise verwendet man Komplexe (II), die über zwei η^5 -gebundene Liganden verfügen. In diesen Verbindungen stellt G einen Rest der Formel (III) dar. Die η^5 -gebundenen Liganden können in ihrem Substitutionsmuster identisch sein oder auch in ihrem Ringsystem als solchem und/oder ihrem Ringsubstitutionsmuster vonein-
25 ander abweichen.

Als Reste Z kommen bivalente Struktureinheiten auf der Basis von einatomigen Brückengliedern, deren freie Valenzen gegebenenfalls durch organische Reste R' abgesättigt sind, in Frage. Geeignet
30 sind zum Beispiel als Brückenglieder die Silylen- ($-SiR'_2-$), Alkylen- ($-CR'_2-$), Germanyl- ($-GeR'_2-$), Stannyl- ($-SnR'_2-$), Boranyl- ($-BR'-$) oder die Oxogruppe ($-O-$). Es können auch zwei kovalent miteinander verbundene Einheiten Z ($k = 2$) ein Brückensegment zwischen dem monoanionischen η^5 -gebundenen Liganden und
35 der Einheit G ausbilden. In einem zweigliedrigen Brückensegment hat Z nicht notwendigerweise in Form zweier identischer Struktureinheiten vorzuliegen. Unter den zweigliedrigen Brückensegmenten kommen insbesondere die Systeme $-SiR'_2-SiR'_2-$, $-SiR'_2-CR'_2-$, $-CR'_2-CR'_2-$, $-CR'=CR'-$, $-O-CR'_2-$ und $-O-SiR'_2-$ in Frage. Bevorzugt
40 wird jedoch auf einatomig verbrückende Brückensegmente ($k = 1$), insbesondere auf die Systeme $-SiR'_2-$ und $-CR'_2-$ zurückgegriffen. Die Reste R' können C_1 - bis C_{20} -Alkyl, bevorzugt C_1 bis C_{10} -Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl oder i-Propyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, bevorzugt C_3 - bis C_7 -Cycloalkyl, beispielsweise Cyclohexyl,
45 C_6 - bis C_{15} -Aryl, bevorzugt C_6 - bis C_{10} -Aryl, insbesondere Phenyl, oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil, zum Beispiel Benzyl, bedeuten. Z kann auch

mit einem oder mehreren Resten R^9 bis R^{12} ein mono- oder polycyclisches aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden. Unter den Resten Z sind Di- C_1 - bis C_7 -alkyl-substituierte Silylgruppen wie Dimethylsilyl, Diethylsilyl oder
5 Di-i-propylsilyl besonders bevorzugt.

Unter die Einheit G fallen zum Beispiel auch die Oxo- (-O-), Thio- (-S-), Amido- (-NR''-) oder die Phosphidogruppe (-PR''-). Diese Gruppen sind im allgemeinen kovalent und/oder koordinativ
10 mit dem Metallzentrum M^{II} verbunden. Des weiteren kann G auch einen neutralen Zweielektronendonator wie -OR'', -SR'', -NR''₂ oder -PR''₂ bedeuten. Letztgenannte Reste G weisen zumeist eine koordinative Anbindung an das Metallzentrum M über ein freies Elektronenpaar auf. Bevorzugt stellt G eine Oxo- oder Thiogruppe,
15 besonders bevorzugt eine Amidoeinheit dar. Als Substituenten R'' in den Resten -NR''-, -PR''-, -OR'', -SR'', -NR''₂ oder -PR''₂ setzt man im allgemeinen ein Wasserstoffatom, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, z.B. Methyl, Ethyl, t-Butyl oder n-Octyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, z.B. Cyclohexyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, z.B. Phenyl oder Naphthyl, C_4 - bis
20 C_{16} -Heteroaryl, z.B. Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil, oder C_3 - bis C_{30} -Organosilyl, z.B. Trimethylsilyl, ein. Besonders geeignet sind als Reste R'' sterisch anspruchsvolle Gruppen wie C_3 - bis C_{10} -Alkylgruppen, zum Beispiel i-Propyl oder t-Butyl, die
25 C_6 - bis C_{10} -Arylgruppe wie Phenyl oder substituiertes Phenyl, und die Alkylarylgruppe mit 1 bis 6- C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil, beispielsweise Benzyl. Besonders häufig wird -N(t-Butyl-) als Einheit G eingesetzt. Des weiteren kann die Einheit G zusammen mit der Einheit Z bzw. Z_k eine substituierte
30 oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Struktur aus 4 bis 16, bevorzugt 4 bis 10 Ringkohlenstoffatomen bilden.

Die Reste T' und Q' können in Verbindungen (II) dieselbe allgemeine Bedeutung annehmen wie für die entsprechenden Reste T und Q
35 in der Formel (I) beschrieben. Bevorzugt stellen T' und Q' Halogenide, besonders bevorzugt Chlorid oder Bromid, insbesondere Chlorid dar.

Im Zusammenhang mit geeigneten Übergangsmetallverbindungen (II)
40 wird hiermit ausdrücklich auf die Offenbarung der DE-A 197 07 236 verwiesen.

Besonders bevorzugt als Verbindungen (II) sind Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethyl-
45 silandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl-bis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl-

bis(2-methylbenz[e]indenyl)zirkoniumdichlorid, [Dimethylsilan-diyl(tetramethylcyclopentadienyl)(t-butyl)amido]titandichlorid,

- (Chinolin-8-yl)-2-indenyl-titan(trichlorid),
 5 (Chinolin-8-yl)-2-indenyl-titan(trimethyl),
 (Chinolin-8-yl)-2-indenyl-titan(dichlorid),
 (Chinolin-8-yl)-2-benz[e]indenyl-titan(trichlorid),
 (Chinolin-8-yl)-2-benz[e]indenyl-titan(trimethyl),
 (Chinolin-8-yl)-2-benz[e]indenyl-titan(dichlorid), (2-Methyl-chi-
 10 nolin-8-yl)-2,3,4,5-tetramethyl-cyclopentadienyl-titan(trichlo-
 rid), (2-Methyl-chinolin-8-yl)-2,3,4,5-tetramethyl-cyclopenta-
 dienyl-titan(trimethyl) und (2-Methyl-chino-
 lin-8-yl)-2,3,4,5-tetramethyl-cyclopentadienyl-titan(dichlorid).
 15 Die Polymerisation gemäß Schritt b) kann zum einen dadurch einge-
 leitet werden, daß man die Übergangsmetallverbindung (II) zum Re-
 aktionsgemisch nach Schritt a) gibt, zum andern kann vor Zugabe
 der Verbindung (II) das Reaktionsgemisch durch Zugabe weiterer
 Lösungsmittelkomponenten verdünnt werden. Des weiteren kann die
 20 Übergangsmetallverbindung (II) sowohl als solche als auch in ge-
 löster Form, ggf. auch gemeinsam mit einem weiteren Cokatalysator
 der oben beschriebenen Art, zum Reaktionsgemisch gegeben werden.

- Bevorzugt werden in Schritt b) als Cokatalysatoren Methyl-
 25 alumoxan, Magnesium-, Lithium- oder Aluminiumalkyle, z.B. Butyl-
 octylmagnesium, Butyllithium oder Triisobutylaluminium, oder be-
 liebige Mischungen dieser Verbindungen mit Boranen und/oder Bora-
 ten wie Tris(pentafluorphenyl)boran oder Dimethylaniliniumtetra-
 kis(pentafluorphenyl)borat zugesetzt.

- 30 Das Polymerisationsverfahren nach Schritt b) wird üblicherweise
 im Temperaturbereich von -100 bis 300°C, bevorzugt wird
 0 bis 200°C und besonders bevorzugt von 25 bis 150°C sowie in
 einem Druckbereich von 0,5 bis 300 bar bevorzugt 1 bis 100 bar
 35 und besonders bevorzugt von 1 bis 60 bar durchgeführt.

- Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl in nur einem einzigen
 Reaktor als auch in zwei oder mehreren in Kaskade geschalteten
 Reaktoren erfolgen. Über die Zugabe der Übergangsmetallver-
 40 bindungen (I) und (II) zu den jeweiligen Reaktorkaskaden kann
 deren Verhältnis während des Herstellverfahrens variiert werden.
 Das Verhältnis der Verbindungen (I) zu (II) liegt im allgemeinen
 im Bereich von 200:1 bis 1:50 und bevorzugt im Bereich von
 50:1 bis 1:10.

Besonders vorteilhaft wirkt es sich auf die Anzahl der Alkylverzweigungen aus, wenn im Verfahrensschritt b) die Ethenzufuhr gestoppt und unter den gemäß Reaktionsschritt a) sich ergebenden Druckbedingungen unter Verbrauch der Restmenge an Ethen die

- 5 Polymerisation fortgeführt wird. Selbstverständlich kann auch erst im Verlauf des Verfahrensschritts b) die Ethenzufuhr gestoppt werden. In einer weiteren Ausführungsform wird nach anfänglicher Unterbrechung der Ethenzufuhr in Schritt b) diese im Verlauf der Polymerisation wieder aufgenommen.

10

Die (Co)polymerisationsreaktion nach Schritt b) kann auf übliche Weise unterbrochen und aufgearbeitet werden. Beispielsweise kann das Reaktionsgemisch in einen Überschuß an niedermolekularen Alkohol wie Methanol, Ethanol oder i-Propanol gegeben und durch

15 Behandeln mit einer verdünnten Mineralsäure, z.B. Salzsäure, gegebenenfalls im Gemisch mit einem niedermolekularen Alkohol ausgefällt werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden reproduzierbar hoch-

- 20 verzweigte Polyolefine erhalten mit mindestens 120, insbesondere mindestens 150, bevorzugt mindestens 170 und besonders bevorzugt mindestens 205 Alkylverzweigungen/1000 C-Atome im Polymerrückgrat.

- 25 Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Polyolefine verfügen über mittlere Molekulargewichte M_w im Bereich von 10.000 bis 2.000.000, bevorzugt von 15.000 bis 1 000.000 und besonders bevorzugt von 20.000 bis 500.000 g/mol. Die Polydispersitäten liegen im Bereich von 1,5 bis 5,0, bevorzugt von
- 30 1,5 bis 3,0 und besonders bevorzugt von 1,6 bis 2,5.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen hochverzweigten Polymere zeichnen sich des weiteren dadurch aus, daß sie einen hohen Anteil an Ethylverzweigungen, keine bzw. nahezu keine

- 35 Methylverzweigungen und geringe Anteile an Butyl- sowie Hexyl- bzw. höhere Verzweigungen aufweisen. Bevorzugt werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hochverzweigte Polyolefine erhalten, deren Alkylverzweigungen zu mindestens 60, bevorzugt mindestens 70 und besonders bevorzugt mindestens 80% auf Ethylseitenäste und
- 40 zu je maximal 20, bevorzugt maximal 15 und besonders bevorzugt maximal 10% auf Butyl- sowie Hexyl- und höhere Seitenäste darstellen.

Die erhaltenen hochverzweigten Polyolefine verfügen über ein elastomeres Eigenschaftsprofil und sind in der Regel vollständig amorph. Sie zeigen keine Schmelzpunkte und weisen Glasübergangstemperaturwerte auf, die regelmäßig unter -10, bevorzugt -30 und
5 besonders bevorzugt unter -50°C liegen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen hochverzweigten Polyolefine eignen sich z.B. zur Schlagzähmodifizierung von linearen Polyolefinen bzw. von Polymermischungen aus thermoplastisch verarbeitbaren Materialien. Geeignete thermoplastische
10 Materialien sind beispielsweise Polyamide wie so genanntes Polyamid 6 oder Polyamid 6.6, Polyacetale wie Polyoxymethylen oder Polyester wie Polybutylenterephthalat.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden keine dimeren Kupplungsprodukte aus den hergestellten 1-Alkenen beobachtet. Außerdem werden zwischen den beschriebenen Olefinoligmerisations- und Polymerisationskatalysatoren keine störenden Wechselwirkungen festgestellt. Des weiteren lassen sich in den gebildeten verzweigten Polyolefinen keine nicht umgesetzten, in Schritt a) gebildeten 1-Alkene nachweisen, d.h. diese Verbindungen werden in
20 Schritt b) vollständig in die Polymerkette eingebaut, so daß ein einheitliches Produkt erhalten wird.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher
25 erläutert.

Beispiele

Die Gelpermeationschromatographie des Polymers aus Versuch 9
30 wurde an einem Gerät der Firma Waters (150 C) mit 1,2,4-Trichlorbenzol als Eluens (Flußrate: 1 ml/min) gegen Polyethylenstandards bei 140°C in Anlehnung an DIN 55 672 durchgeführt.

Die Gelpermeationschromatographie der Polymere aus den Versuchen
35 1-6 wurde mit Tetrahydrofuran als Eluens (Flußrate: 1,2 ml/min) gegen Polystyrolstandards bei 35°C durchgeführt.

Die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren wurden an einem Gerät der Firma Bruker (ARX 300) mit C₂D₂Cl₄ als Lösungsmittel aufgenommen.
40

Die DSC-Spektren wurden an einem Gerät der Firma Perkin-Elmer (Series 7) bei einer Heizrate von 20 K/min erstellt.

Tetrahydrofuran und Toluol wurden über Natrium/Benzophenon unter
45 Rückfluß erhitzt und unter Inertgas destilliert.

Methylalumoxan (MAO) wurde als 1,53 molare Lösung in Toluol eingesetzt. Es handelt sich hierbei um ein kommerziell erhältliches Produkt der Firma Witco.

- 5 Die Herstellung der Katalysatorkomplexe (Ia, Ib) und (II) wie auch die Polymerisationsreaktionen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit sowie unter Anwendung von in der metallorganischen Chemie bekannten Schutzgastechniken mit Stickstoff als Schutzgas durchgeführt.
- 10 A. Herstellung der Katalysatorkomplexe
1. Übergangsmetallverbindungen (Ia, Ib)
- 15 a) 2,6-Bis-[1-(2-methylphenylimino)ethyl]pyridin
2,6-Diacetylpyridin (1,5 g), 2-Methylanilin (2,1 g) und p-Toluolsulfonsäure (160 mg) wurden unter Verwendung eines Wasserabscheiders 24 h in Benzol (50 ml) unter Rückfluß erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit Diethylether
- 20 (100 ml) verdünnt und mit wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (100 ml) und Wasser (100 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Der erhaltene Rückstand wurde mit kaltem Methanol (50 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an
- 25 gelbem Feststoff betrug 80%.
- (b) 2,6-Bis-[1-(phenylimino)ethyl]pyridin
Die Synthese des vorgenannten Liganden erfolgte analog zur Vorschrift nach A.1.a) mit dem Unterschied, daß anstelle von
- 30 2-Methylanilin Anilin (1,86 g) verwendet wurde. Die Ausbeute betrug 82%.
- c) Übergangsmetallverbindungen (Ia) (Vergleichskatalysator) und (Ib) (Katalysator gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren)
- 35 Man gab 2,6-Bis-[1-(2-methylphenylimino)ethyl]pyridin (A.1.a)) bzw. 2,6-Bis-[1-(phenylimino)ethyl]pyridin (A.1.b)) (1 mmol), gelöst in Tetrahydrofuran (10 ml), unter Rühren zu $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (1,0 mmol) in Tetrahydrofuran (10 ml). Nach zwei-
- 40 stündigem Rühren bei RT wurden die flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Diethylether (50 ml) und n-Pentan (50 ml) gewaschen. Letzte Lösungsmittelreste wurden im Hochvakuum entfernt. Die Produkte (Ia) bzw. (Ib) wurden jeweils in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

2) Übergangsmetallverbindung (II)

Dimethylsilandiyl-

bis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)-zirkoniumdichlorid

- 5 Die vorgenannte Übergangsmetallverbindung (II) wurde gemäß der Vorschrift von Spaleck et al., Organometallics 1994, 13, 954-963, hergestellt.

a.) Herstellung hochverzweigter Polyolefine

10

- In einen 2,0 l- (Versuche 1-6) bzw. 1,6 l- (Versuche 7-9) Druckautoklaven enthaltend Toluol (Versuche 1-6: 1000 ml, Versuche 7-9: 800 ml) und Methylalumoxan (1,53 molare Lösung in Toluol) gab man unter Rühren (600 U/min) bei einer
- 15 Temperatur von 40°C die Übergangsmetallverbindung (Ib) bzw. (Ia), wobei das Reaktionsgefäß zuvor mit Ethengas gespült worden war. Der Ethendruck wurde auf 2 bar eingestellt und während der ersten Reaktionsphase (Schritt a)) konstant bei diesem Druck gehalten. Vor der Zugabe der Übergangsmetall-
- 20 verbindung (II) wurde die Ethenzufuhr unterbrochen. Nach Zugabe der Übergangsmetallverbindung (II) wurde die Polymerisationsreaktion unter Verbrauch des im Reaktionsgefäßes befindlichen Ethens durchgeführt (Schritt b)). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgefäß entspannt und die
- 25 Polymerlösung langsam in 200 ml Ethanol eingetragen, die Reaktionsmischung auf ein Volumen von ca. 400 ml eingeeengt und das Polymerprodukt anschließend in einem Überschuß aus einem Gemisch verdünnter Salzsäure und Methanol (ca. 1,5 l) ausgefällt. Das abfiltrierte Produkt wurde mit Methanol (300 ml)
- 30 gewaschen und im Hochvakuum bei 40°C von letzten Lösungsmittelresten befreit. Nähere Angaben zu den Reaktionsparametern der nach dieser allgemeinen Vorschrift durchgeführten Polymerisationen sind ebenso wie die Produkteigenschaften der hergestellten Polymere der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.
- 35

40

45

Tabelle:

Ver- sucha)	(I) [μmol]	MAO [mmol]	(II) [μmol]	Rks.zeit- b) [min]	Ausbeute [g]	M _w [g/mol]	M _w /M _n	T _g [°C]	T _m [°C]	Alkyl-verzwei- gungen/ 1000 C-Atome
1	32,0 (Ib)	16	1,6	20+15	4,7	77031	2,08	-52,8	-	151
2	64,0 (Ib)	64	6,4	20+20	10,2	n.b.	n.b.	n.b.	-	171
3	40,0 (Ib)	36	8,0	45+95	7,3	178300	2,06	-52,0	-	177
4	40,0 (Ib)	28	8,0	45+50	4,7	231600	1,86	-53,5	-	166
5	40,0 (Ib)	36	30,0	45+135	77,5	170900	2,09	-43	-	170
6	40,0 (Ib)	16	44,0	70+170	10,5	155300	1,96	-48,4	-	172
7c)	0,4 (Ia)	16	1,6	8+20	5,0	n.b.	n.b.	-51,7	60,9	85
8c)	0,2 (Ia)	8	0,8	10+20	3,4	n.b.	n.b.	-30,1	68,9	34
9c)d)	16,0 (Ib)	4	0,4	30	8,1	815768	3,77	-	119,4	12

- 5 (a) In den gemäß den Versuchen 1 bis 6 erhaltenen Polyolefinen handelt es sich bei den genannten Alkylverzweigungen um Ethyl- (80%), Butyl- (10%) sowie Hexyl- und höhere Seitenäste (10%); bestimmt mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie;
- (b) Erster Zahlenwert = Reaktionsdauer für Schritt a), zweiter Zahlenwert = Reaktionsdauer für Schritt b);
- 10 (c) Vergleichsversuche;
- (d) Polymerisation bei gleichzeitiger Anwesenheit der Katalysatoren (Ib) und (II) (Dieser Versuch demonstriert, daß bei gleichzeitigem Einsatz der Katalysatoren (Ib) und (II),
- 15 d.h. bei simultaner Durchführung der Schritte a) und b), nicht hochverzweigte amorphe Polyolefine erhalten werden).

20

25

30

35

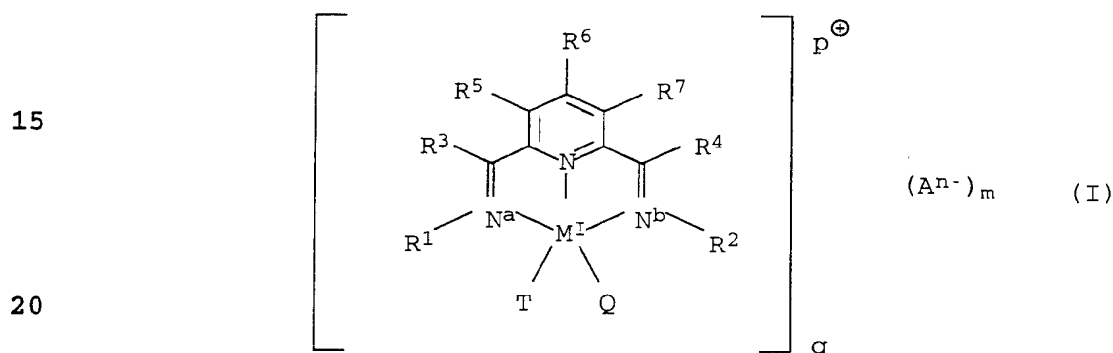
40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur homogenkatalytischen Herstellung von hochver-
 5 zweigten amorphen Polyolefinen mit elastomerem Eigenschafts-
 profil aus Ethen, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem
 ersten Schritt

- a) Ethen in Gegenwart mindestens einer Übergangsmetall-
 10 verbindung der allgemeinen Formel (I)



25 in der die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung
 haben:

- 30 R¹, R² C₄- bis C₁₆-Heteroaryl- oder C₆- bis C₁₆-Aryl mit
 Wasserstoffsubstituenten in den beiden vicinalen
 Positionen zur Verknüpfungsstelle zwischen Aryl-
 bzw. Heteroaryl und N^a bzw. N^b,
- 35 R³, R⁴ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cyclo-
 alkyl, C₆- bis C₁₆-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis
 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im
 Arylteil oder Si(R⁸)₃ mit
- 40 R⁸ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis
 C₁₆-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl-
 und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil,
- 45 R⁵, R⁶, R⁷ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cyclo-
 alkyl, C₆- bis C₁₆-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis
 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im
 Arylteil oder Si(R⁸)₃ oder funktionelle Gruppen auf
 der Basis der Elemente der Gruppen IVA bis VIIA
 des Periodensystems der Elemente oder R⁵ und R⁶

und/oder R^6 und R^7 bilden jeweils zusammen einen anellierten fünf-, sechs- oder siebengliedrigen aliphatischen oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Carbo- oder Heterocyclus,

5

M^I Fe, Ru, Co, Rh, Ni oder Pd

10

T, Q neutrale oder monoanionische monodentate Liganden oder T und Q bilden zusammen eine Diketoenolateinheit oder eine C_2 - oder C_3 -Alkyleneinheit mit einer Methylketon- oder einer linearen C_1 - bis C_4 -Alkyl-ester- oder Nitrilendgruppe,

15

A ein nicht oder schlecht koordinierendes Anion,

m, p 0, 1, 2 oder 3,

20

q 1, 2 oder 3 und

n 1, 2 oder 3

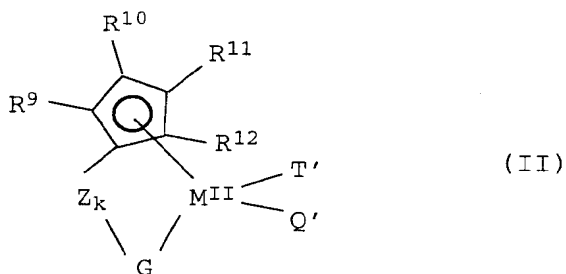
25

und ggf. eines oder mehrerer Cokatalysatoren in Form starker neutraler Lewis-Säuren, ionischer Verbindungen mit einem Lewis-sauren Kation oder ionischer Verbindungen mit einer Brönsted-Säure als Kation in einem inerten Lösungsmittel oligomerisiert, in einem weiteren Schritt

30

b) mindestens eine Übergangsmetallverbindung der allgemeinen Formel (II)

35



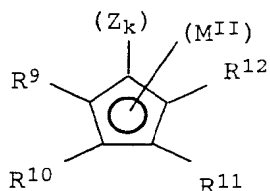
40

in der die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben:

45

R^9 bis R^{12} Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{16} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10

- 5 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Aryl-
teil oder $\text{Si}(\text{R}^8)_3$ oder funktionelle Gruppen auf der
Basis der Elemente der Gruppen IVA bis VIIA des
Periodensystems der Elemente oder R^9 und R^{10} und/
oder R^{11} und R^{12} bilden jeweils zusammen einen an-
ellierten fünf-, sechs- oder siebengliedrigen ali-
phatischen oder aromatischen, substituierten oder
unsubstituierten Carbo- oder Heterocyclus,
- 10 M^{II} ein Metall der Gruppe IIIB, IVB, VB oder VIB des
Periodensystems der Elemente,
- 15 T' , Q' ein Wasserstoffatom, ein C_1 bis C_{10} -Alkyl- oder
 C_6 -bis C_{20} -Arylrest, ein Halogenatom, $-\text{OR}'$, $-\text{SR}'$,
 $-\text{OSiR}'_3$, $-\text{SiR}'_3$, $-\text{CR}'_2\text{SiR}'_3$, $-\text{PR}'_2$, $-\text{NR}'_2$, Toluol-
sulfonyl, Trifluoracetyl, Trifluormethansulfonyl,
Nonafluorbutansulfonyl, 2,2,2-Trifluorethansulfo-
nyl,
- 20 Z $-\text{CR}'_2-$, $-\text{SiR}'_2-$, $-\text{GeR}'_2-$, $-\text{SnR}'_2-$, $-\text{BR}'-$ oder $-\text{O}-$
mit
- 25 R' C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 -
bis C_{16} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im
Alkyl- und 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil,
 C_1 - bis C_{20} -Alkoxy, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkoxy,
 C_6 - bis C_{16} -Aryloxy oder Alkylaryloxy mit
30 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 10 C-Atomen
im Arylteil,
- k 1, 2 oder 3,
- 35 G $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}''-$, $-\text{PR}''$, $-\text{BR}''-$, $-\text{OR}''-$, $-\text{SR}''-$,
 $-\text{NR}''_2$, $-\text{PR}''_2$ oder oder ein Rest der Formel (III)



(III)

in dem die Substituenten R^9 bis R^{12} die vorgenannte Bedeutung haben,

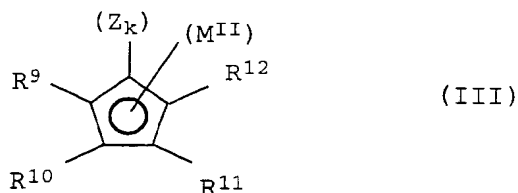
- 5 R'' Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil oder C_3 - bis C_{30} -Organosilyl, oder
- 10 Z_k und G bilden gemeinsam eine substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Struktur aus 4 bis 16 Ringkohlenstoffatomen oder
- 15 Z_k und R^9 und/oder R^{12} bilden gemeinsam ein mono- oder polycyclisches aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem,
- 20 und ggf. weitere Cokatalysatoren wie unter Schritt a) beschrieben zum Oligomerisationsgemisch nach a) gibt und in Gegenwart von Ethen die Reaktion fortführt und anschließend in einem Schritt c) das erhaltene Polymerprodukt isoliert.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Übergangsmetallverbindungen (I) verwendet, in denen die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben:
- 30 R^1, R^2 4-i-Propylphenyl, 4-Methylphenyl, 4-Methoxyphenyl oder Phenyl,
- R^3, R^4 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, i-Propyl, t-Butyl oder Triorganosilyl,
- 35 R^5, R^6, R^7 Wasserstoff oder Methyl,
- M^I Eisen oder Cobalt und
- 40 T, Q Halogenidionen oder Trifluormethansulfonat.
- 45 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Übergangsmetallverbindungen (I) verwendet, in denen die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben:

- 5 R^1, R^2 4-i-Propylphenyl, 4-Methylphenyl, 4-Methoxyphenyl oder Phenyl,
- 5 R^3, R^4 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, i-Propyl, t-Butyl oder Triorganosilyl,
- 10 R^5, R^6, R^7 Wasserstoff oder Methyl,
- 10 M^I Eisen oder Cobalt,
- 15 T Methyl,
- 15 Q Chlorid, Bromid oder Trifluormethansulfonat und
- 15 A Tetrakis (3,5- bis-(trifluormethyl)phenyl)borat, $B[C_6F_5]_4^-$, BF_4^- , SbF_6^- , AlF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- oder Trifluoracetat.
- 20 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Übergangsmetallverbindungen (II) verwendet, in denen die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben:
- 25 M^{II} Titan oder Zirkonium,
- 30 R^9 bis R^{12} C_1 - bis C_{10} -Alkyl oder C_3 - bis C_{21} -Organosilyl, wobei zwei benachbarte Reste gegebenenfalls einen kondensierten aromatischen Cyclus ausbilden,
- 35 T', Q' ein Wasserstoffatom, ein C_1 bis C_{10} -Alkyl- oder C_6 -bis C_{20} -Arylrest, ein Halogenatom, $-OR'$, $-SR'$, $-OSiR'_3$, $-SiR'_3$, $-CR''_2SiR'_3$, $-PR'_2$, $-NR'_2$, Toluolsulfonyl, Trifluoracetyl, Trifluormethansulfonyl, Nonafluorbutansulfonyl oder 2,2,2-Trifluorethansulfonyl,
- 40 Z CH_2 , CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$, $CH(C_4H_9)C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $(CH_3)_2Si$, $(CH_3)_2Ge$, $(CH_3)_2Sn$, $(C_6H_5)_2Si$, $(C_6H_5)(CH_3)Si$, $(C_6H_5)_2Sn$, $(CH_2)_4Si$ oder $CH_2Si(CH_3)_2$,
- 45 k 1, 2 oder 3,

G

-O-, -S-, -NR''- oder -PR''- oder ein Rest der Formel (III)

5



10

in dem die Substituenten R^9 bis R^{12} die vorgenannte Bedeutung haben,

15

R'' Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, Cyclohexyl oder Phenyl oder Cyclopentadienyl, 3-Methylcyclopentadienyl, 3-n-Butylcyclopentadienyl, Indenyl, Tetrahydroindenyl, Tetramethylcyclopentadienyl, 3-Trimethylsilylcyclopentadienyl oder 3-Phenylcyclopentadienyl.

20

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß man als Cokatalysatoren in den Schritten a) und/oder b) Borane, Magnesium-, Lithium- oder Aluminiumalkyle, Aluminiumhalogenalkyle oder Alumoxane verwendet.

25

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verfahrensschritte a) und b) in einer Rührkesselkaskade durchführt.

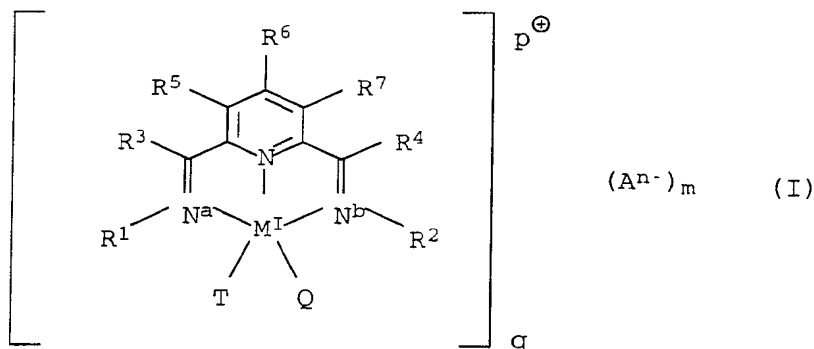
30

7. Verwendung von Übergangsmetallverbindungen der allgemeinen Formel (I)

35

40

45



in der die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben:

5	R^1, R^2	C_4 - bis C_{16} -Heteroaryl- oder C_6 - bis C_{16} -Aryl mit Wasserstoffsubstituenten in den beiden vicinalen Positionen zur Verknüpfungsstelle zwischen Aryl- bzw. Heteroaryl und N^a bzw. N^b ,
10	R^3, R^4	Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{16} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil oder $Si(R^8)_3$ mit
15	R^8	C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{16} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil,
20	R^5, R^6, R^7	Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{16} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil oder $Si(R^8)_3$ oder funktionelle Gruppen auf
25		der Basis der Elemente der Gruppen IVA bis VIIA des Periodensystems der Elemente oder R^5 und R^6 und/oder R^6 und R^7 bilden jeweils zusammen einen anellierten fünf-, sechs- oder siebengliedrigen aliphatischen oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Carbo- oder Heterocyclus,
30	M^I	Fe, Ru, Co, Rh, Ni oder Pd
35	T, Q	neutrale oder monoanionische monodentate Liganden oder T und Q bilden zusammen eine Diketoenolaeinheit oder eine C_2 - oder C_3 -Alkyleneinheit mit einer Methylketon- oder einer linearen C_1 - bis C_4 -Alkyl-ester- oder Nitrilendgruppe,
40	A	ein nicht oder schlecht koordinierendes Anion,
	m, p	0, 1, 2 oder 3,
	q	1, 2 oder 3 und
45	n	1, 2 oder 3

und ggf. eines oder mehrerer Cokatalysatoren in Form starker neutraler Lewis-Säuren, ionischer Verbindungen mit einem Lewis-sauren Kation oder ionischer Verbindungen mit einer Brönsted-Säure als Kation

5

bei der Herstellung von hochverzweigten amorphen Polyolefinen mit elastomeren Eigenschaften aus Ethen.

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/EP 00/11812

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F10/00 C08F4/70 C08F4/646

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 50318 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO., USA) 7 October 1999 (1999-10-07) cited in the application page 4, line 27 page 25; figure A ----	1-7
A	WO 99 46302 A (BP CHEMICALS LIMITED, UK) 16 September 1999 (1999-09-16) example 41 ----	1-6
A	MECKING, STEFAN: "Reactor blending with early/late transition metal catalyst combinations in ethylene polymerization" MACROMOL. RAPID COMMUN. (1999), 20(3), 139-143 , XP000834998 table 1 -----	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 February 2001

Date of mailing of the international search report

28/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Parry, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/11812

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9950318 A	07-10-1999	AU 3454599 A BR 9908406 A EP 1068245 A	18-10-1999 17-10-2000 17-01-2001
WO 9946302 A	16-09-1999	AU 2738499 A AU 2738599 A AU 2738699 A AU 2738799 A AU 8878398 A CN 1278272 T EP 1015501 A EP 1062255 A EP 1062249 A EP 1062250 A EP 1062251 A WO 9912981 A WO 9946308 A WO 9946303 A WO 9946304 A NO 20001116 A PL 339090 A	27-09-1999 27-09-1999 27-09-1999 27-09-1999 29-03-1999 27-12-2000 05-07-2000 27-12-2000 27-12-2000 27-12-2000 27-12-2000 18-03-1999 16-09-1999 16-09-1999 16-09-1999 04-05-2000 04-12-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/11812

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F10/00 C08F4/70 C08F4/646

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 50318 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO., USA) 7. Oktober 1999 (1999-10-07) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 27 Seite 25; Abbildung A ---	1-7
A	WO 99 46302 A (BP CHEMICALS LIMITED, UK) 16. September 1999 (1999-09-16) Beispiel 41 ---	1-6
A	MECKING, STEFAN: "Reactor blending with early/late transition metal catalyst combinations in ethylene polymerization" MACROMOL. RAPID COMMUN. (1999), 20(3), 139-143, XP000834998 Tabelle 1 -----	1-6



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Februar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Parry, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/11812

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9950318 A	07-10-1999	AU 3454599 A	18-10-1999
		BR 9908406 A	17-10-2000
		EP 1068245 A	17-01-2001
WO 9946302 A	16-09-1999	AU 2738499 A	27-09-1999
		AU 2738599 A	27-09-1999
		AU 2738699 A	27-09-1999
		AU 2738799 A	27-09-1999
		AU 8878398 A	29-03-1999
		CN 1278272 T	27-12-2000
		EP 1015501 A	05-07-2000
		EP 1062255 A	27-12-2000
		EP 1062249 A	27-12-2000
		EP 1062250 A	27-12-2000
		EP 1062251 A	27-12-2000
		WO 9912981 A	18-03-1999
		WO 9946308 A	16-09-1999
		WO 9946303 A	16-09-1999
		WO 9946304 A	16-09-1999
		NO 20001116 A	04-05-2000
		PL 339090 A	04-12-2000